



(21)申請案號：102123571

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 02 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/62 (2006.01)****H01G9/02 (2006.01)****H01G9/035 (2006.01)**

(30)優先權：2012/07/05	日本	2012-150976
2012/07/10	日本	2012-154603
2012/11/16	日本	2012-252481
2013/03/27	日本	2013-065590

(71)申請人：三洋化成工業股份有限公司(日本) SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：高田順子 TAKADA, JUNKO (JP)；田邊史行 TANABE, FUMIYUKI (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

(56)參考文獻：

JP 2005-044681A

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 63 頁

## (54)名稱

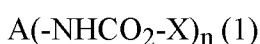
電極保護膜形成劑、電極、電解液、鋰二次電池、鋰離子電容器、電雙層電容器以及電極保護膜的製造方法

ELECTRODE PROTECTIVE FILM FORMING AGENT, ELECTRODE, ELECTROLYTE, LITHIUM SECONDARY BATTERY, LITHIUM ION CAPACITOR, ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND METHOD OF MANUFACTURING ELECTRODE PROTECTIVE FILM

## (57)摘要

本發明的電極保護膜形成劑具有胺基甲酸酯鍵及聚合性不飽和鍵，較佳為含有下述通式(1)所表示的化合物。

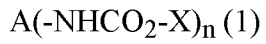
式(1)中，A 為(i)碳數 2~42 的 n 價烴基、(ii)自碳數 2~42 的二異氰酸酯(B)的三聚物中去除三個異氰酸酯基所得的三價殘基、或(iii)自碳數 2~42 的二異氰酸酯(B)與碳數 2~20 的二醇(N)的反應物的兩末端具有異氰酸酯基的胺基甲酸酯預聚物中去除兩個異氰酸酯基所得的二價殘基；X 為具有聚合性不飽和鍵(b)的碳數 3~42 的一價有機基；N 為 1~6 的整數，在 n 為 2 以上的情況下，所存在的多個 X 可分別相同亦可不同。



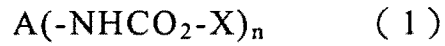
An electrode and an electrolyte for an electrochemical device, which can be used in a wider temperature range and has an excellent long-term stability, are provided. An electrode protective film forming agent is provided, which has an urethane bond and a polymerizable unsaturated bond. The electrode protective film forming agent preferably includes a compound represented by the following general formula (1).

[In the formula (1), A is (i) an n-valent hydrocarbon having a carbon number of 2~42, (ii) a trivalent residue obtained by excluding three isocyanate groups from a trimer of a diisocyanate (B) having a carbon

number of 2~42, or (iii) a divalent residue obtained by excluding two isocyanate groups from an urethane prepolymer having isocyanate groups at both ends, which is a reactant of the diisocyanate (B) having a carbon number of 2~42 and a diol (N) having a carbon number of 2~20. X is a monovalent organic group having a carbon number of 3~42 with a polymerizable unsaturated bond (b). n is an integer from 1 to 6, and when n is 2 or more, each of the existing multiple Xs can be the same or different from each other.]



特徵化學式：



**公告本****發明摘要**

※ 申請案號：102123571

※ 申請日：102.7.2

※ IPC 分類：

H01M 4/62 (2006.01)  
H01G 9/02 (2006.01)  
9/035 (2006.01)**【發明名稱】**

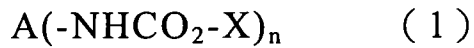
電極保護膜形成劑、電極、電解液、鋰二次電池、鋰離子電容器、  
電雙層電容器以及電極保護膜的製造方法

ELECTRODE PROTECTIVE FILM FORMING AGENT,  
ELECTRODE, ELECTROLYTE, LITHIUM SECONDARY BATTERY,  
LITHIUM ION CAPACITOR, ELECTRIC DOUBLE LAYER  
CAPACITOR AND METHOD OF MANUFACTURING ELECTRODE  
PROTECTIVE FILM

**【中文】**

本發明的電極保護膜形成劑具有胺基甲酸酯鍵及聚合性不飽和鍵，較佳為含有下述通式（1）所表示的化合物。

式（1）中，A 為（i）碳數 2~42 的 n 價烴基、（ii）自碳數 2~42 的二異氰酸酯（B）的三聚物中去除三個異氰酸酯基所得的三價殘基、或（iii）自碳數 2~42 的二異氰酸酯（B）與碳數 2~20 的二醇（N）的反應物的兩末端具有異氰酸酯基的胺基甲酸酯預聚物中去除兩個異氰酸酯基所得的二價殘基；X 為具有聚合性不飽和鍵（b）的碳數 3~42 的一價有機基；N 為 1~6 的整數，在 n 為 2 以上的情況下，所存在的多個 X 可分別相同亦可不同。

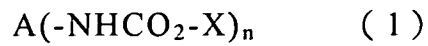
**【英文】**

An electrode and an electrolyte for an electrochemical device, which can be used in a wider temperature range and has an excellent long-term stability, are provided. An electrode protective film forming agent is provided, which has an urethane bond and a polymerizable unsaturated bond. The electrode protective film forming agent preferably includes a compound represented by the following general formula (1).

[In the formula (1), A is (i) an n-valent hydrocarbon having a carbon number of 2 ~ 42, (ii) a trivalent residue obtained by excluding three isocyanate groups from a trimer of a diisocyanate (B) having a carbon number of 2 ~ 42, or (iii) a divalent residue obtained by excluding two isocyanate groups from an urethane prepolymer having isocyanate groups at both ends, which is a reactant of the diisocyanate (B) having a carbon number of 2 ~ 42 and a diol (N) having a carbon number of 2 ~ 20. X is a monovalent organic group having a carbon number of 3 ~ 42 with a polymerizable unsaturated bond (b). n is an integer from 1 to 6, and when n is 2 or more, each of the existing multiple Xs can be the same or different from each other.]

為第 102123571 號中文說明書無刪線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日



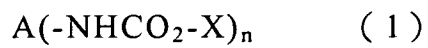
**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：



為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

電極保護膜形成劑、電極、電解液、鋰二次電池、鋰離子電容器、  
電雙層電容器以及電極保護膜的製造方法

ELECTRODE PROTECTIVE FILM FORMING AGENT,  
ELECTRODE, ELECTROLYTE, LITHIUM SECONDARY BATTERY,  
LITHIUM ION CAPACITOR, ELECTRIC DOUBLE LAYER  
CAPACITOR AND METHOD OF MANUFACTURING ELECTRODE  
PROTECTIVE FILM

## 【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種可較佳地用於電化學元件用電極及電解液的添加劑、及使用該添加劑的電極及電解液。更詳細而言是有關於一種對鋰二次電池 (lithium secondary battery)、鋰離子電容器 (lithium-ion capacitor) 或電雙層電容器有用的電極保護膜形成劑及使用該電極保護膜形成劑的電極及電解液。

## 【先前技術】

【0002】 鋰二次電池等非水電解液二次電池具有高電壓、高能量密度 (high energy density) 的特徵，因此廣泛地利用於可攜式資訊機器領域等中，且其需求正迅速擴大，目前，作為以行動電話、筆記型個人電腦 (note personal computer) 為代表的移動資訊化機器用的標準電池的地位已確立。當然，隨著可攜式機器等的高性能化與多功能化，對於作為可攜式機器的電源的非水電解液二次

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

電池，亦要求更高性能化（例如，高容量化與高能量密度化）。為了應對該要求而採取了各種方法，例如進行利用電極的填充率的提高的高密度化、現有的活性物質（尤其是負極）的利用深度的提高、新穎的高容量的活性物質的開發等。而且，現實中非水電解液二次電池藉由該些方法而確實地高容量化。

【0003】 另外，為了實現非水電解液二次電池的更高容量化，業界謀求正極活性物質的利用率率的提高或高電壓材料的開發。其中，尤其是充電電壓的上升所引起的正極活性物質的利用深度的提高備受矚目。例如，按照目前的 Li 基準若充電至 4.3 V 則充電容量為約 155 mAh/g，相對於此，作為工作電壓(operating voltage)為 4.2 V 級的非水電解液二次電池的活性物質的鈷複合氧化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 若充電至 4.50 V 則充電容量為約 190 mAh/g 以上。如此，因充電電壓的提高而使正極活性物質的利用率增大。

【0004】 然而，由於因充電電壓的高電壓化而容易產生非水電解液的分解，故而存在充放電循環特性的降低或高溫儲存時伴隨著二氧化碳等氣體的產生而導致電池膨脹的問題。

【0005】 電雙層電容器與鋰二次電池相比電壓或能量密度低，但另一方面，可實現比鋰二次電池更短時間的充放電，故而預想到對備用電源 (backup power) 或混合動力汽車 (hybrid electric vehicle) 的電源的利用擴大。

【0006】 然而，於過於嚴酷的條件下以大電流使用的混合動力汽車等新的用途領域中，要求可於更廣的溫度範圍內使用且長期穩

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

定性優異的電化學元件。

**【0007】** 為了該些鋰離子二次電池、鋰離子電容器及電雙層電容器等電化學元件的高性能化，而提出有各種改良構成該些元件的電極或電解液的技術。

**【0008】** 關於非水電解液二次電池，專利文獻 1 中揭示有如下內容：藉由添加甲基苯基硫醚、二苯基硫醚等芳香族硫醚，而於正極表面上使芳香族硫醚優先於電解液而氧化。藉由重複進行該氧化產物擴散至負極及被還原而恢復為原本的硫醚體這一反應，而溶劑的氧化分解得到抑制。藉由該反應而改善保存特性、充放電循環特性等。

**【0009】** 專利文獻 2 中揭示有如下內容：藉由添加具有芳基或雜環基作為取代基的硫醚化合物，而該硫醚化合物優先與於正極表面上產生的活性氧等強氧化性的化學種反應，抑制溶劑的氧化分解，藉此抑制由重複進行充放電而引起的放電容量的降低。進而，亦揭示有如下內容：經氧化的一部分附著於正極上，於放電時被還原而復原，另外一部分擴散至負極。

**【0010】** 關於電雙層電容器，專利文獻 3 中揭示有如下內容：藉由將二醇二醚添加至電解液中，而使二醇二醚吸附於電極表面，藉此抑制電解液的分解，抑制容量降低，並且改善耐久性。

**【0011】** 專利文獻 4 中揭示有如下內容：藉由將具有乙烯基的咪唑鎗鹽（imidazolium）添加至電解液中，而減輕長期使用後的容量降低或電阻增加，使循環特性及長期耐久性提高。



為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0012】 專利文獻 1：日本專利特開平 7-320779 號公報

專利文獻 2：日本專利特開平 10-64591 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2011-204918 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2011-151237 號公報

【0013】 然而，若將如專利文獻 1、專利文獻 2 的硫醚化合物用於鋰二次電池，則存在該硫醚化合物本身完全分解，因與電解液或電極的反應而使循環特性降低的課題。

另外，將如專利文獻 3、專利文獻 4 的化合物用於電雙層電容器，就長期耐久性的改善效果方面而言亦不充分。

### 【發明內容】

本發明的目的在於提供一種可於更廣的溫度範圍內使用且長期穩定性優異的電化學元件用的電極或電解液。

【0014】 本發明者等人為了達成上述目的而進行努力研究，結果完成了本發明。即，本發明為含有具有胺基甲酸酯鍵（a）及聚合性不飽和鍵（b）的化合物（C）的電極保護膜形成劑（D）；含有上述電極保護膜形成劑（D）的電極；含有上述電極保護膜形成劑（D）的電解液；具有上述電極及/或電解液的鋰二次電池；具有上述電極及/或電解液的鋰離子電容器；具有上述電極及/或電解液的電雙層電容器；包括使上述電極及/或電解液含有上述電極保護膜形成劑（D）之後施加電壓的步驟的電極保護膜的製造方法。

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

[發明的效果]

**【0015】** 藉由使用含有本發明的電極保護膜形成劑的電極或電解液，可獲得可於更廣的溫度範圍內使用且長期穩定性優異的電化學元件。更具體而言，對於鋰二次電池及鋰離子電容器，可提高充放電循環性能及高溫儲存特性。另外，對於電雙層電容器，可提高長期耐久性。

**【圖式簡單說明】**

**【0016】** 無

**【實施方式】**

**【0017】** <電極保護膜形成劑 (D)>

若於使本發明的電極保護膜形成劑 (D) 含有於鋰二次電池、鋰離子電容器、或電雙層電容器的負極、正極或其兩者中之後施加電壓，則會於電極的活性物質的表面上形成聚合膜。可利用該聚合膜的作用而提高鋰二次電池或鋰離子電容器的充放電循環性能及高溫儲存特性，另外，可提高電雙層電容器的長期耐久性。

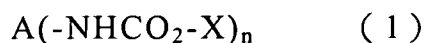
另外，若於使 (D) 含有於鋰二次電池、鋰離子電容器、或電雙層電容器的電解液中之後施加電壓，則會於電極的活性物質的表面上形成聚合膜。可利用該聚合膜的作用而提高鋰二次電池或鋰離子電容器的充放電循環性能及高溫儲存特性，另外，可提高電雙層電容器的長期耐久性。

**【0018】** 本發明的電極保護膜形成劑 (D) 的特徵在於：含有具有胺基甲酸酯鍵 (a) 及聚合性不飽和鍵 (b) 的化合物 (C)。

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

【0019】 化合物 (C) 較佳為以下述通式 (1) 所表示的化合物。



【0020】 通式 (1) 中的 A 為 (i) 碳數 2~42 的 n 價烴基 (A1)、  
(ii) 自碳數 2~42 的二異氰酸酯 (B) 的三聚物中去除三個異氰酸酯基所得的三價殘基 (A2)、或 (iii) 自作為碳數 2~42 的二異氰酸酯 (B) 與碳數 2~20 的二醇 (N) 的反應物的兩末端具有異氰酸酯基的胺基甲酸酯預聚物中去除兩個異氰酸酯基所得的二價殘基 (A3)。

X 為具有聚合性不飽和鍵 (b) 的碳數 3~42 的一價有機基。  
n 為 1~6 的整數，在 n 為 2 以上的情況下，所存在的多個 X 可分別相同亦可不同。

【0021】 (A1) 可列舉以下基團。

一價脂肪族烴基，具體例為正丁基等。

二價脂肪族烴基、較佳為碳數 2~10 的聚亞甲基，具體例為亞甲基、伸乙基、四亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十亞甲基、1-甲基四亞甲基、2-甲基四亞甲基等。

二價脂環式烴基、較佳為碳數 5~13 的脂環式烴基，具體例為 1,5,5-三甲基-環己烷-1,3-二基、亞甲基二環己基-4,4'-二基、環己烷-1,4-二基、1,4-二亞甲基-環己烷 (自 1,4-環己烷二甲醇中去除兩個烴基所得的殘基) 等。

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

二價芳香族烴基、較佳為碳數 6~12 的芳香族烴基與碳數 6~42 的脂肪芳香族烴基，具體例為甲苯-2,4-二基、甲苯-2,6-二基、亞甲基二苯基-4,4'-二基、苯二亞甲基 (xylylene)、四甲基苯二亞甲基、伸苯基、1,5-伸萘基 (naphthalene) 等。

(A2) 例如可列舉自二異氰酸乙二酯的三聚物、六亞甲基二異氰酸酯的三聚物、異佛爾酮二異氰酸酯的三聚物等中分別去除三個異氰酸酯基所得的三價殘基。

**【0022】** 碳數 2~42 的二異氰酸酯 (B) 可列舉：

脂肪族烴系二異氰酸酯 (B1)：例如二異氰酸乙二酯、六亞甲基二異氰酸酯等；

脂環式烴系二異氰酸酯 (B2)：例如二環己基甲烷 4,4'-二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯等；

芳香族烴系二異氰酸酯 (B3)：例如二苯基甲烷二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯等；

脂肪芳香族烴二異氰酸酯 (B4)：例如苯二亞甲基二異氰酸酯、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基苯二亞甲基二異氰酸酯等。

**【0023】** 碳數 2~20 的二醇 (N) 可列舉：1,4-丁二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二乙醇等。

若以

$B-(N-B)_m-N-B$

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

表示作為二異氰酸酯 (B) 與二醇 (N) 的反應物的兩末端具有異氰酸酯基的胺基甲酸酯預聚物, 則 m 較佳為 0~10 的預聚物。

**【0024】** X 為具有聚合性不飽和鍵 (b) 的碳數 3~42、較佳為碳數 5~20 的一價有機基。聚合性不飽和鍵 (b) 可列舉: 碳-碳雙鍵、碳-碳三鍵、碳-氮雙鍵、碳-氮三鍵等。

n 為 1~6、較佳為 1~3 的整數, 在 n 為 2 以上的情況下, 所存在的多個 X 可分別相同亦可不同。

X 較佳為以下的 (X1) ~ (X3)。

含有 1 個~4 個碳-碳雙鍵且亦可具有芳香族環以外的環的碳數 3~42 的一價脂肪族烴基 (X1),

含有 1 個~4 個碳-碳雙鍵且具有芳香族環的碳數 8~42 的一價烴基 (X2),

含有 1 個~4 個碳-碳雙鍵且該碳-碳雙鍵的至少一個為下述化學式 (2) 所表示的鍵、或丙烯醯氧基烷基、甲基丙烯醯氧基烷基的碳數 3~42 的一價有機基 (X3)。

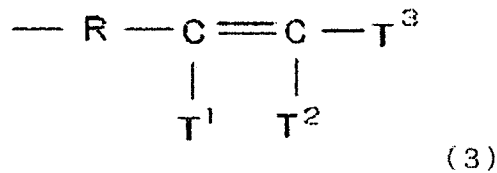
**【0025】**



**【0026】** 該些基團中更佳的基團為 (X1), 其中較佳為具有下述化學式 (3) 所示的結構的基團。

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日



[式 (3) 中， $T^1 \sim T^3$  為氫原子、或碳數 1~3 的烷基，且  $T^1 \sim T^3$  中的至少兩個為碳數 1~3 的烷基，亦可相互形成環。R 為碳數 1~12 的二價烴基]。

【0027】 (X1) 的具體例可列舉：3-甲基-2-丁烯基、自沈香醇中去除羥基所得的殘基、自香茅醇中去除羥基所得的殘基、自香葉醇 (geraniol) 中去除羥基所得的殘基、自視黃醇中去除羥基所得的殘基等。

【0028】 (X2) 為碳-碳雙鍵與芳香族環共軛的基團，可列舉：3-苯基-2-丙烯基、(E)-2-甲基-3-苯基-2-丙烯基、(4-乙烯基苯基) 甲基等。

【0029】 (X3) 可列舉：[4-(1-丙烯氧基甲基)環己基]甲基、[4-(1-丁烯氧基甲基)環己基]甲基、4-(1-丙烯氧基)丁基、6-(1-丙烯氧基)己基、6-(2-甲基-1-丙烯氧基)己基、丙烯醯氧基乙基、甲基丙烯醯氧基乙基等。

【0030】 化合物 (C) 可於胺基甲酸酯化觸媒存在下或胺基甲酸酯化觸媒不存在下，使具有結構 A 的異氰酸酯化合物 (G) 與具有聚合性不飽和鍵 (b) 的活性氫化合物 (H) 反應而合成。

【0031】 異氰酸酯化合物 (G) 可列舉以下的 (G1) ~ (G3)。

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

具有碳數 2~42 的一價烴基的單異氰酸酯化合物 (G1): 異氰酸丁酯等;

具有碳數 2~42 的二價烴基的二異氰酸酯化合物 (G2): 與上述碳數 2~42 的二異氰酸酯 (B) 相同的化合物, 作為上述二異氰酸酯 (B) 與上述二醇 (N) 的反應物的兩末端具有異氰酸酯基的胺基甲酸酯預聚物、例如作為六亞甲基二異氰酸酯與 1,6-己二醇的反應物的兩末端具有異氰酸酯基的胺基甲酸酯預聚物等;

碳數 12~60 的三異氰酸酯化合物 (G3): 二異氰酸乙二酯的三聚物、六亞甲基二異氰酸酯的三聚物、異佛爾酮二異氰酸酯的三聚物等。

【0032】 活性氫化合物 (H) 為 X-OH、X-NH<sub>2</sub>、X-SH 等所表示的活性氫化合物。於該些活性氫化合物中, 就與異氰酸酯的反應性的觀點而言, 較佳為 X-OH。具體例, 可列舉: 作為具有殘基(X1) 的活性氫化合物 (H) 的 3-甲基-2-丁烯-1-醇、沈香醇、香茅醇、香葉醇、視黃醇等。

具有殘基 (X2) 的活性氫化合物 (H) 可列舉: 肉桂醇、(E)-2-甲基-3-苯基-2-丙烯-1-醇、(4-乙烯基苯基) 甲醇等。

具有殘基 (X3) 的活性氫化合物 (H) 可列舉: 1-羥基甲基-4-(1-丙烯氧基甲基) 環己烷、1-羥基甲基-4-(1-丁烯氧基甲基) 環己烷、4-(1-丙烯氧基) 丁烷-1-醇、6-(1-丙烯氧基) 己烷-1-醇、6-(2-甲基-1-丙烯氧基) 己烷-1-醇、丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯等。

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

**【0033】** 化合物 (C) 中的胺基甲酸酯鍵 (a) 的濃度較佳為 0.2 mmol/g~7.5 mmol/g, 進而較佳為 2.0 mmol/g~5.0 mmol/g。若 (a) 的濃度為 0.2 mmol/g 以上, 則就循環特性的觀點而言較佳, 若為 7.5 mmol/g 以下, 則就於電解液中的溶解性的觀點而言較佳。

**【0034】** 化合物 (C) 中的聚合性不飽和鍵 (b) 的濃度較佳為 0.2 mmol/g~15.0 mmol/g, 進而較佳為 2.0 mmol/g~8.0 mmol/g。若 (b) 為 0.2 mmol/g 以上, 則就循環特性的觀點而言較佳, 若為 15.0 mmol/g 以下, 則就電極的界面電阻的觀點而言較佳。

**【0035】** 就於下述分散溶劑中的溶解性的觀點而言, 化合物 (C) 的數量平均分子量較佳為 5000 以下, 進而較佳為 3500 以下。(C) 的數量平均分子量是使用凝膠滲透層析法 (Gel Permeation Chromatography) (以下記為 GPC) 測定。作為測定條件, 例如可於溫度 40°C、溶劑四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 下進行。分子量可另外利用質譜儀測定或根據結構式而計算。

**【0036】** 電極保護膜形成劑 (D) 亦可含有化合物 (C) 以外的成分, 但較佳為不含有 (C) 以外的成分。化合物 (C) 以外的成分可列舉路易斯鹼 (Lewis base) (I)、負極保護膜形成劑 (J) 等。路易斯鹼 (I) 例如可列舉三唑衍生物 (1,2,3-苯并三唑、5-甲基-1,2,3-苯并三唑、5,6-二甲基-1,2,3-苯并三唑、1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑、3-胺基-5-甲基-1,2,4-三唑、3-胺基-5-乙基-1,2,4-三唑、3-胺基-5-丙基-1,2,4-三唑及 3-胺基-5-丁基-1,2,4-三唑等)。負極保護膜形成劑 (J) 可列舉: 碳酸伸乙烯



為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

酯、碳酸氟乙二酯、碳酸氯乙二酯、亞硫酸乙二酯、亞硫酸丙二酯及  $\alpha$ -溴- $\gamma$ -丁內酯等。

電極保護膜形成劑 (D) 中的化合物 (C) 的含量以 (D) 的重量為基準較佳為 10 重量%~100 重量%，進而較佳為 50 重量%~100 重量%。

**【0037】** <電極>

本發明的電極於充放電使用之前含有電極保護膜形成劑 (D)、活性物質 (Q)，較佳為進而含有黏結劑 (K)。於開始充放電的同時，(D) 的一部分發生聚合反應而於 (Q) 的表面上形成聚合物的膜。於該時間點，本發明的電極含有未反應的電極保護膜形成劑 (D)、於表面上形成有包含 (D) 的聚合物的電極保護膜的活性物質 (Q)，較佳為進而含有黏結劑 (K)。若進一步持續進行充放電，則可認為 (D) 全部成為聚合物的膜。

**【0038】** 鋰二次電池用正極活性物質 (Q11) 可列舉：鋰與過渡金屬的複合氧化物 (例如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$  及  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、過渡金屬氧化物 (例如  $\text{MnO}_2$  及  $\text{V}_2\text{O}_5$ )、過渡金屬硫化物 (例如  $\text{MoS}_2$  及  $\text{TiS}_2$ )、及導電性高分子 (例如聚苯胺、聚偏二氟乙烯、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚對苯及聚吡啶) 等。

鋰二次電池用負極活性物質 (Q12) 可列舉：石墨、非晶質碳、高分子化合物焙燒體 (例如焙燒酚樹脂及呋喃樹脂等使之碳化而成的焙燒體)、焦 (coke) 類 (例如瀝青焦 (pitch cokes)、針狀焦 (needle cokes) 及石油焦 (petroleum cokes))、碳纖維、導電

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

性高分子（例如聚乙炔及聚吡咯）、錫、矽、及金屬合金（例如鋰-錫合金、鋰-矽合金、鋰-鋁合金及鋰-鋁-錳合金等）等。

**【0039】** 鋰離子電容器用正極活性物質（Q21）可列舉：碳材料（鋸屑活性碳、椰殼活性碳、瀝青-焦系活性碳、酚樹脂系活性碳、聚丙烯腈系活性碳、纖維素系活性碳等）、碳纖維、金屬氧化物（氧化鈦、氧化錳、氧化鈷等）及導電性高分子材料（聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔等）。

鋰離子電容器用負極活性物質（Q22）是藉由在鋰二次電池用負極活性物質（Q12）中摻雜鋰而獲得。

電雙層電容器用正極活性物質及負極活性物質（Q3）使用與鋰離子電容器用正極活性物質（Q21）相同的物質。

**【0040】** 黏結劑（K）可列舉：澱粉、聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纖維素、聚乙烯吡咯啉酮、四氟乙烯、聚乙烯及聚丙烯等高分子化合物。

**【0041】** 本發明的電極可進而含有導電助劑（L）。

導電助劑（L）可列舉：石墨（例如天然石墨及人工石墨）（使用石墨作為活性物質（Q）的情況除外）、碳黑（carbon black）類（例如碳黑、乙炔黑（acetylene black）、科琴黑（ketjen black）、槽黑（channel black）、爐黑（furnace black）、燈黑（lamp black）及熱碳黑（thermal black））及金屬粉末（例如鋁粉及鎳粉）、導電性金屬氧化物（例如氧化鋅及氧化鈦）等。

**【0042】** 本發明的電極中，基於電極保護膜形成劑（D）、活性物

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

質 (Q) 及黏結劑 (K) 的合計重量的電極保護膜形成劑 (D)、活性物質 (Q)、黏結劑 (K)、及導電助劑 (L) 的各自較佳的含量如下所述。

就充放電循環特性的觀點而言，電極保護膜形成劑 (D) 的含量較佳為 0.05 重量%~5 重量%，進而較佳為 0.1 重量%~2 重量%。

就電池容量的觀點而言，活性物質 (Q) 的含量較佳為 70 重量%~98 重量%，進而較佳為 90 重量%~98 重量%。

就電池容量的觀點而言，黏結劑 (K) 的含量較佳為 0.5 重量%~29 重量%，進而較佳為 1 重量%~10 重量%。

就電池輸出的觀點而言，導電助劑 (L) 的含量較佳為 0 重量%~29 重量%，進而較佳為 1 重量%~10 重量%。

**【0043】** 本發明的電極例如是藉由如下方法而獲得：將使電極保護膜形成劑 (D)、活性物質 (Q)、黏結劑 (K)、及視需要的導電助劑 (L) 以 20 重量%~60 重量%的濃度分散於水或溶劑中並漿料化而成的溶液利用棒式塗佈機 (bar coater) 等塗佈裝置塗佈於集電體後，進行乾燥而去除溶劑，視需要利用壓製機進行壓製。

**【0044】** 上述分散溶劑可使用內醯胺化合物、酮化合物、醯胺化合物、胺化合物、環狀醚化合物等。

例如可列舉：1-甲基-2-吡咯啉酮、甲基乙基酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N,N-二甲基胺基丙基胺及四氫呋喃等。

集電體可列舉：銅、鋁、鈦、不鏽鋼、鎳、焙燒碳、導電性高分子及導電性玻璃等。

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

**【0045】** <電解液>

本發明的電解液含有電極保護膜形成劑 (D)、電解質 (E) 及非水溶劑 (F)，較佳為作為鋰二次電池用、鋰離子電容器用、及電雙層電容器用的電解液有用。

本發明的電解液於充放電使用之前含有電極保護膜形成劑 (D)、電解質 (E) 及非水溶劑 (F)。於開始充放電的同時，(D) 的一部分發生聚合反應而於構成電極的活性物質 (Q) 的表面上形成聚合物的膜。隨著聚合反應的進行，本發明的電解液中的 (D) 減少。

**【0046】** 鋰二次電池用、鋰離子電容器用的電解質 (E) 可使用通常用於鋰二次電池用、鋰離子電容器用的電解液的電解質等，例如可列舉： $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$  及  $\text{LiClO}_4$  等無機酸的鋰鹽， $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  及  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  等有機酸的鋰鹽。該些鹽中，就電池輸出及充放電循環特性的觀點而言，較佳為  $\text{LiPF}_6$ 。

**【0047】** 電雙層電容器用的電解質 (E) 可使用通常的電雙層電容器用電解液中所使用的電解質等，例如可列舉：四乙基銨=四氟硼酸鹽、三乙基甲基銨=四氟硼酸鹽等四烷基銨鹽；及 1-乙基-3-甲基咪唑鎘=四氟硼酸鹽等咪鎘鹽。

**【0048】** 非水溶劑 (F) 可使用通常的鋰二次電池用、鋰離子電容器用及電雙層電容器用電解液中所使用的非水溶劑等，例如可使用：內酯化合物、環狀碳酸酯或鏈狀碳酸酯、鏈狀羧酸酯、環

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

狀醚或鏈狀醚、磷酸酯、腈化合物、醯胺化合物、礆、環丁礆等及該些非水溶劑的混合物。

**【0049】** 於非水溶劑（F）中，就電池輸出及充放電循環特性的觀點而言，較佳為環狀碳酸酯或鏈狀碳酸酯。

環狀碳酸酯的具體例可列舉：碳酸丙二酯、碳酸乙二酯及碳酸丁二酯等。

鏈狀碳酸酯的具體例可列舉：碳酸二甲酯、碳酸甲基乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙酯、碳酸乙基正丙酯及碳酸二正丙酯等。

**【0050】** 本發明的電解液中，基於電極保護膜形成劑（D）、電解質（E）及非水溶劑（F）的合計重量的電極保護膜形成劑（D）、電解質（E）及非水溶劑（F）的各自較佳的含量如下所述。

**【0051】** 就充放電循環特性、電池容量及高溫儲存特性的觀點而言，（D）的含量較佳為 0.01 重量%~10 重量%，進而較佳為 0.05 重量%~1 重量%。

就電池輸出及充放電循環特性的觀點而言，電解液中的電解質（E）的含量較佳為 0.1 重量%~30 重量%，進而較佳為 0.5 重量%~20 重量%。

就電池輸出及充放電循環特性的觀點而言，非水溶劑（F）的含量較佳為 60 重量%~99 重量%，進而較佳為 85 重量%~95 重量%。

**【0052】** 本發明的電解液亦可進而含有過充電（overcharge）抑

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

制劑、脫水劑及容量穩定劑等添加劑。以下的添加劑各成分的含量是基於電極保護膜形成劑 (D)、電解質 (E) 及非水溶劑 (F) 的合計重量。

過充電抑制劑可列舉：聯苯、烷基聯苯、聯三苯、聯三苯的部分氫化體、環己基苯、第三丁基苯及第三戊基苯等芳香族化合物等。過充電抑制劑的使用量通常為 0 重量%~5 重量%，較佳為 0.5 重量%~3 重量%。

【0053】 脫水劑可列舉：沸石、矽膠及氧化鈣等。脫水劑的使用量基於電解液的總重量通常為 0 重量%~5 重量%，較佳為 0.5 重量%~3 重量%。

【0054】 容量穩定劑可列舉：碳酸氟乙二酯、琥珀酸酐、1-甲基-2-哌啶酮、庚烷及氟苯等。容量穩定劑的使用量基於電解液的總重量通常為 0 重量%~5 重量%，較佳為 0.5 重量%~3 重量%。

【0055】 本發明的鋰二次電池是藉由在向收納有正極、負極及間隔件 (separator) 的電池罐內注入電解液並將電池罐密封時，使用本發明的電極作為正極或負極，或使用本發明的電解液作為電解液，或併用該些而獲得。

【0056】 鋰二次電池的間隔件可列舉：聚乙烯或聚丙烯製膜的微多孔膜，多孔性的聚乙烯膜與聚丙烯的多層膜，包含聚酯纖維、芳族聚醯胺纖維 (aramid fibre) 及玻璃纖維等的不織布以及於該些表面附著有二氧化矽、氧化鋁及二氧化鈦等陶瓷微粒子的膜。

【0057】 鋰二次電池的電池罐可使用不鏽鋼、鐵、鋁及鍍鎳鋼等

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

金屬材料，但根據電池用途亦可使用塑膠材料(plastic materials)。

另外，電池罐可根據用途而設為圓筒型、硬幣型、角型或其他任意的形狀。

【0058】 本發明的鋰離子電容器是藉由在本發明的鋰二次電池的基本構成中，將正極替換為鋰離子電容器用的正極，將電池罐替換為電容器罐而獲得。電容器罐的材質及形狀可列舉與電池罐中所例示的材質及形狀相同的材質及形狀。

【0059】 本發明的電雙層電容器是藉由在本發明的鋰離子電容器的基本構成中將負極替換為電雙層電容器用的電極而獲得。

【0060】 本發明的電極保護膜的製造方法有藉由對使用本發明的電極作為正極或負極，或使用本發明的電解液作為電解液，或併用該些而成者施加電壓而形成的方法。

#### [實施例]

【0061】 以下，藉由實施例對本發明進行進一步說明，但本發明並不限定於該些實施例。以下，只要無特別限定，則%是表示重量%，份是表示重量份。

#### 【0062】 電極保護膜形成劑(D)

化合物(C-15)的數量平均分子量是使用GPC於以下條件下測定。

裝置(一例):東曹(Tosoh)股份有限公司製造，HLC-8120

管柱(一例):TSK GEL GMH6，兩根，[東曹股份有限公司製造]

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

測定溫度：40°C

試樣溶液：0.25 重量%的 THF 溶液

溶液注入量：100  $\mu$ l

檢測裝置：折射率檢測器

基準物質：東曹股份有限公司製造，標準聚苯乙烯（TSK standard POLY STYRENE），5 點（Mw 500 1050 2800 5970 9100）

**【0063】** <製造例 1>

1-羥基甲基-4-(1-丙烯氧基甲基)環己烷的合成：

於安裝有攪拌機、溫度計及冷卻管的燒瓶中添加 1,4-環己烷二甲醇[東京化成工業股份有限公司製造]9.86 份、烯丙氯（allyl chloride）[東京化成工業股份有限公司製造]5.76 份、氫氧化鈉 6.00 份、及甲苯 100 份，一面攪拌一面使上述成分均勻地溶解之後，於室溫下攪拌 15 分鐘，其後添加四丁基溴化銨 1.32 份。歷時 2 小時升溫至 65°C 後進而攪拌 4 小時，進行醚化反應及重排反應。放置冷卻後，添加水 200 份並將水層分離。進而利用水 200 份清洗有機層。於減壓（1.3 kPa）下去除甲苯後，藉由以己烷為展開溶劑的氧化鋁管柱[150 目（mesh），Brockman1，標準級（standard grade），阿爾多里奇（Aldrich）股份有限公司製造]將反應物純化，而獲得 1-羥基甲基-4-(1-丙烯氧基甲基)環己烷 9.0 份（產率 71%）。

**【0064】** <實施例 1>

電極保護膜形成劑用化合物（C-1）的合成

於安裝有攪拌機、溫度計及冷卻管的燒瓶中添加 1-羥基甲基

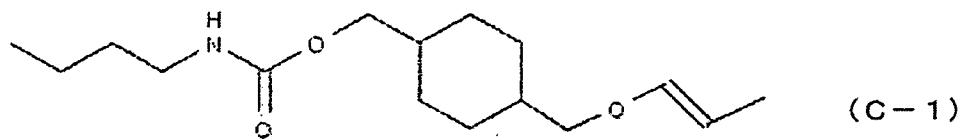


為第 102123571 號中文說明書無刪線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

-4-(1-丙烯氧基甲基)環己烷 15.0 份、異氰酸丁酯 7.3 份、甲苯 100 份及 N,N,N',N'-四甲基乙二胺 0.5 份，於 80°C 下加熱 8 小時。於減壓 (1.3 kPa) 下去除甲苯後，藉由以己烷與乙酸乙酯為展開溶劑的氧化鋁管柱[150 目, Brockman1, 標準級, 西格瑪奧德里奇(Sigma Aldrich) 股份有限公司製造]將反應物純化，而獲得下述式所表示的化合物 (C-1) 8.8 份[產率 42%，Mn：283 (根據化學式所得的計算值)]。將 (C-1) 設為電極保護膜形成劑 (D-1)。

【0065】



【0066】 <實施例 2>

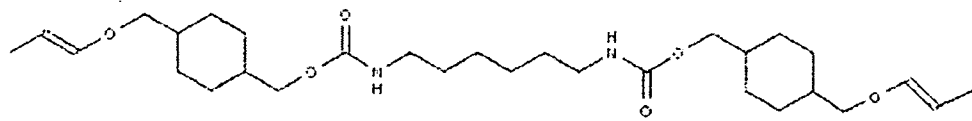
電極保護膜形成劑用化合物 (C-2) 的合成

使用六亞甲基二異氰酸酯 6.5 份代替異氰酸丁酯 7.3 份，除此以外，以與實施例 1 相同的方式進行，獲得下述式所表示的化合物 (C-2) 7.7 份[產率 37%，Mn：536 (根據化學式所得的計算值)]。將 (C-2) 設為電極保護膜形成劑 (D-2)。

【0067】

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

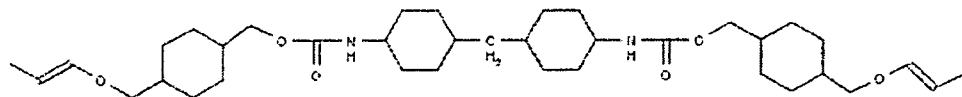


(C-2)

**【0068】** <實施例 3>

電極保護膜形成劑用化合物 (C-3) 的合成

使用二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯 10.0 份代替異氰酸丁酯 7.3 份，除此以外，以與實施例 1 相同的方式進行，獲得下述式所表示的化合物 (C-3) 10.1 份[產率 40%，Mn：630（根據化學式所得的計算值）]。將 (C-3) 設為電極保護膜形成劑 (D-3)。

**【0069】**

(C-3)

**【0070】** <實施例 4>

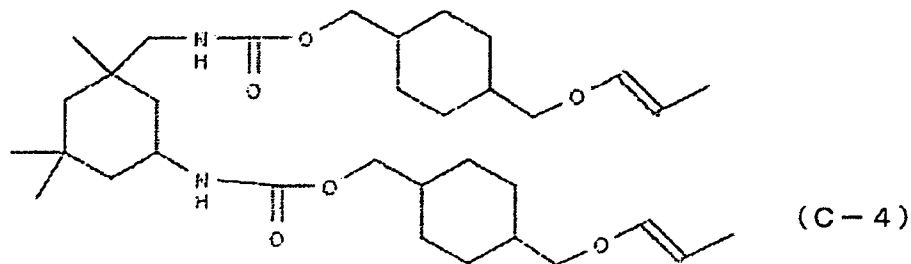
電極保護膜形成劑用化合物 (C-4) 的合成

使用異佛爾酮二異氰酸酯 8.6 份代替異氰酸丁酯 7.3 份，除此以外，以與實施例 1 相同的方式進行，獲得下述式所表示的化合物 (C-4) 10.1 份[產率 44%，Mn：590（根據化學式所得的計算值）]。將 (C-4) 設為電極保護膜形成劑 (D-4)。

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

## 【0071】

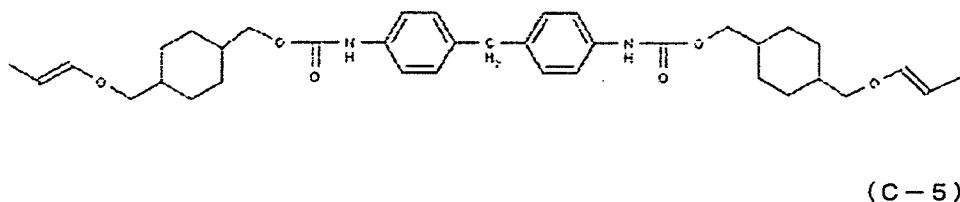


## 【0072】 &lt;實施例 5&gt;

電極保護膜形成劑用化合物 (C-5) 的合成

使用二苯基甲烷二異氰酸酯 9.7 份代替異氰酸丁酯 7.3 份，除此以外，以與實施例 1 相同的方式進行，獲得下述式所表示的化合物 (C-5) 8.7 份[產率 35%，Mn：618（根據化學式所得的計算值）]。將 (C-5) 設為電極保護膜形成劑 (D-5)。

## 【0073】



## 【0074】 &lt;實施例 6&gt;

電極保護膜形成劑用化合物 (C-6) 的合成

使用甲苯二異氰酸酯 6.7 份代替異氰酸丁酯 7.3 份，除此以

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

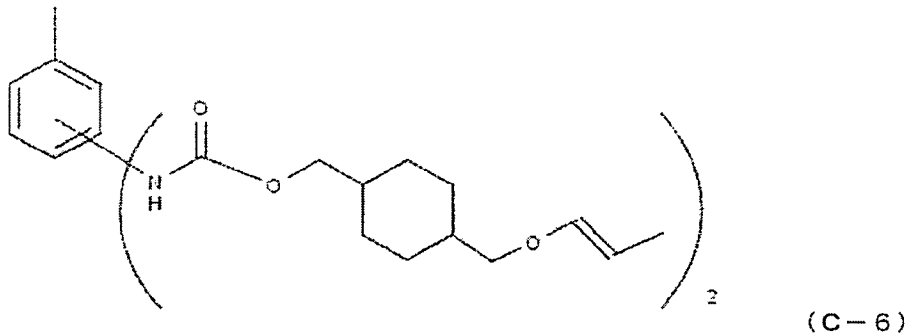
修正日期:104 年 10 月 12 日

外，以與實施例 1 相同的方式進行，獲得下述式所表示的化合物

(C-6) 8.8 份[產率 42%，Mn：542（根據化學式所得的計算值）]。

將 (C-6) 設為電極保護膜形成劑 (D-6)。

【0075】



【0076】 <實施例 7>

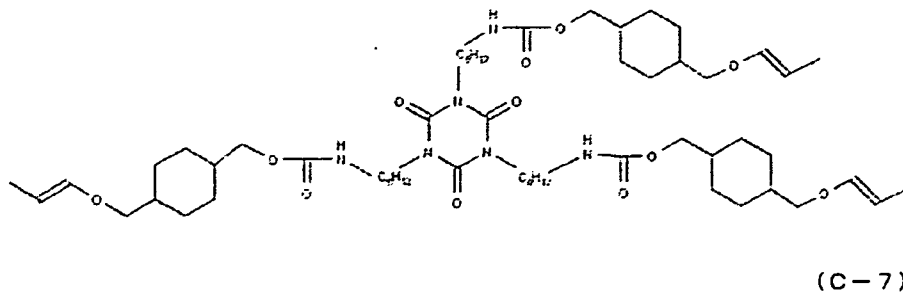
電極保護膜形成劑用化合物 (C-7) 的合成

使用六亞甲基二異氰酸酯三聚物 13.3 份代替異氰酸丁酯 7.3 份，除此以外，以與實施例 1 相同的方式進行，獲得下述式所表示的化合物 (C-7) 9.3 份[產率 33%，Mn：1056（根據化學式所得的計算值）]。將 (C-7) 設為電極保護膜形成劑 (D-7)。

【0077】

為第 102123571 號中文說明書無割線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

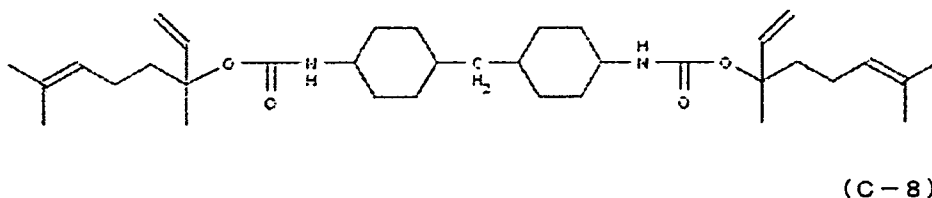


## 【0078】 &lt;實施例 8&gt;

電極保護膜形成劑用化合物 (C-8) 的合成

使用沈香醇[和光純藥工業股份有限公司製造]12.5 份代替 1-  
 羥基甲基-4-(1-丙烯氧基甲基)環己烷 15.0 份，除此以外，以與實  
 施例 3 相同的方式進行，獲得下述式所表示的化合物 (C-8) 9.7  
 份[產率 45%，Mn：570 (根據化學式所得的計算值)]。將 (C-8)  
 設為電極保護膜形成劑 (D-8)。

## 【0079】



## 【0080】 &lt;實施例 9&gt;

電極保護膜形成劑用化合物 (C-9) 的合成

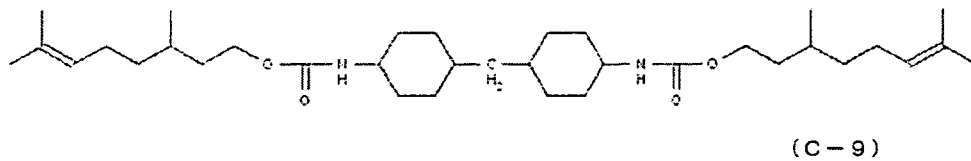
使用香茅醇[和光純藥工業股份有限公司製造]12.5 份代替 1-  
 羥基甲基-4-(1-丙烯氧基甲基)環己烷 15.0 份，除此以外，以與實

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

施例 3 相同的方式進行，獲得下述式所表示的化合物 (C-9) 10.1 份[產率 47%，Mn：574 (根據化學式所得的計算值)]。將 (C-9) 設為電極保護膜形成劑 (D-9)。

**【0081】**

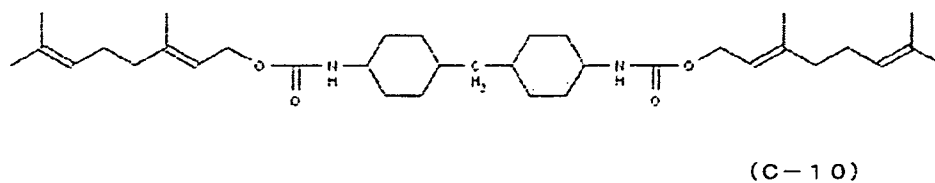


**【0082】** <實施例 10>

電極保護膜形成劑用化合物 (C-10) 的合成

使用香葉醇[和光純藥工業股份有限公司製造]12.5 份代替 1-羟基甲基-4-(1-丙烯氧基甲基)環己烷 15.0 份，除此以外，以與實施例 3 相同的方式進行，獲得下述式所表示的化合物 (C-10) 12.2 份[產率 56%，Mn：570 (根據化學式所得的計算值)]。將 (C-10) 設為電極保護膜形成劑 (D-10)。

**【0083】**



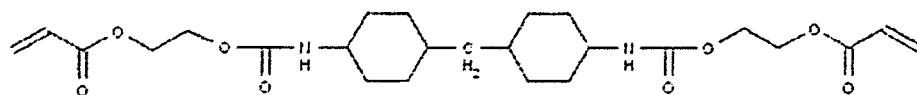
為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

**【0084】** <比較例 11>

電極保護膜形成劑用化合物 (C-11) 的合成

使用丙烯酸 2-羥基乙酯[和光純藥工業股份有限公司製造]9.3 份代替 1-羥基甲基-4-(1-丙烯氧基甲基)環己烷 15.0 份,除此以外,以與實施例 3 相同的方式進行,獲得下述式所表示的化合物(C-11) 9.5 份[產率 50%, Mn: 494(根據化學式所得的計算值)]。將(C-11) 設為電極保護膜形成劑 (D-11)。

**【0085】**

(C-11)

**【0086】** <實施例 12>

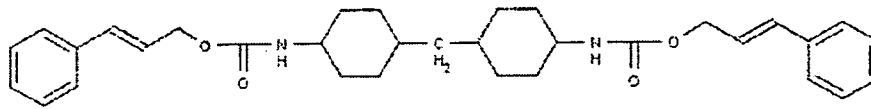
電極保護膜形成劑用化合物 (C-12) 的合成

使用肉桂醇[和光純藥工業股份有限公司製造]10.8 份代替 1-羥基甲基-4-(1-丙烯氧基甲基)環己烷 15.0 份,除此以外,以與實施例 3 相同的方式進行,獲得下述式所表示的化合物 (C-12) 8.5 份[產率 42%, Mn: 530(根據化學式所得的計算值)]。將 (C-12) 設為電極保護膜形成劑 (D-12)。

**【0087】**

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

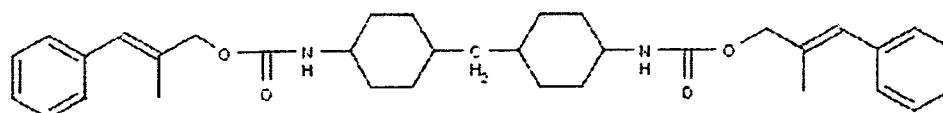


(C-12)

**【0088】** <實施例 13>

電極保護膜形成劑用化合物 (C-13) 的合成

使用(E)-2-甲基-3-苯基-2-丙烯-1-醇[東京化成工業股份有限公司製造]11.9 份代替 1-羥基甲基-4-(1-丙烯氧基甲基)環己烷 15.0 份，除此以外，以與實施例 3 相同的方式進行，獲得下述式所表示的化合物 (C-13) 8.3 份[產率 39%，Mn：558 (根據化學式所得的計算值)]。將 (C-13) 設為電極保護膜形成劑 (D-13)。

**【0089】**

(C-13)

**【0090】** <實施例 14>

電極保護膜形成劑用化合物 (C-14) 的合成

使用(4-乙烯基苯基)甲醇[東京化成工業股份有限公司製造]10.8 份代替 1-羥基甲基-4-(1-丙烯氧基甲基)環己烷 15.0 份，除此以外，以與實施例 3 相同的方式進行，獲得下述式所表示的化

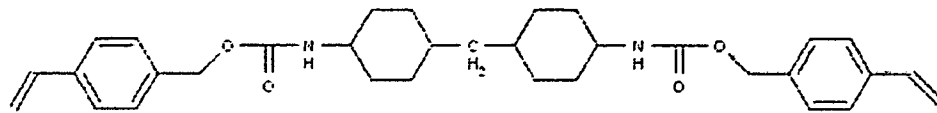


為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

合物 (C-14) 9.5 份[產率 47%，Mn：530 (根據化學式所得的計算值)]。將 (C-14) 設為電極保護膜形成劑 (D-14)。

【0091】



(C-14)

【0092】 <實施例 15>

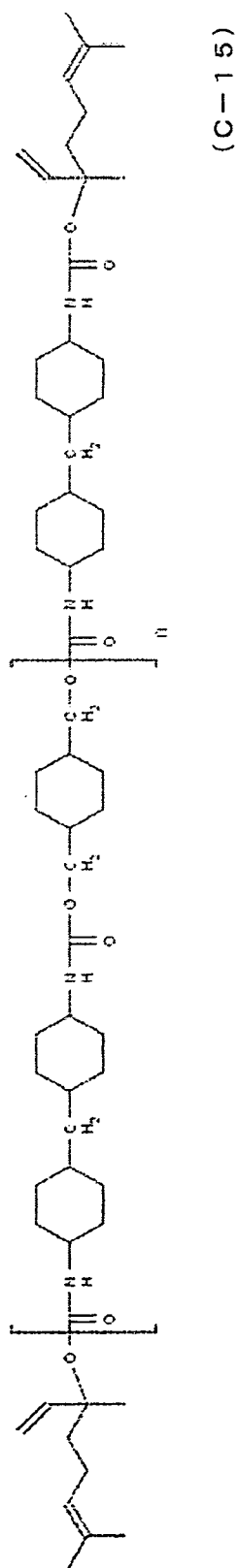
電極保護膜形成劑用化合物 (C-15) 的合成

於安裝有攪拌機、溫度計及冷卻管的燒瓶中添加 1,4-環己烷二甲醇[東京化成工業股份有限公司製造]5.5 份、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯 15.0 份、甲苯 100 份及 N,N,N',N'-四甲基乙二胺 0.5 份，於 80℃ 下加熱 5 小時。繼而，添加沈香醇[和光純藥工業股份有限公司製造]5.9 份，於 80℃ 下加熱 5 小時。於減壓(1.3 kPa)下去除甲苯後，藉由以己烷與乙酸乙酯為展開溶劑的矽膠管柱[和光純藥工業股份有限公司製造]將反應物純化，而獲得下述式所表示的化合物 (C-15) 18.5 份[產率 35%，Mn：3,400 (GPC 測定結果)]。將 (C-15) 設為電極保護膜形成劑 (D-15)。

【0093】

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日



為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年10月12日

【0094】 於表 1 中對實施例 1~10、比較例 11、實施例 12~15 的電極保護膜形成劑 (D-1) ~ 電極保護膜形成劑 (D-15) 進行匯總。

為第 102123571 號中文說明書無異線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

【0095】 [表 1]

實施 例	電極保護膜形成劑 (D)							Min
	電極保護膜形 成劑 (D)	化合物 (C)	具有結構 A 的聚異氰酸酯化合物 (G)	具有聚合性不飽和鍵 (b) 的化合物 (H)	胺基甲酸酯鍵 (a) 濃度 [mmol/g]	聚合性不飽和 鍵 (b) 濃度 [mmol/g]		
1	D-1	C-1	異氰酸丁酯	1-羥基甲基-4(1-丙烯氧基甲基)環己烷	3.53	3.53	283	
2	D-2	C-2	六亞甲基二異氰酸酯	1-羥基甲基-4(1-丙烯氧基甲基)環己烷	3.73	3.73	536	
3	D-3	C-3	二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯	1-羥基甲基-4(1-丙烯氧基甲基)環己烷	3.17	3.17	630	
4	D-4	C-4	異佛爾酮二異氰酸酯	1-羥基甲基-4(1-丙烯氧基甲基)環己烷	3.39	3.39	590	
5	D-5	C-5	二苯基甲烷二異氰酸酯	1-羥基甲基-4(1-丙烯氧基甲基)環己烷	3.24	3.24	618	
6	D-6	C-6	甲苯二異氰酸酯	1-羥基甲基-4(1-丙烯氧基甲基)環己烷	3.69	3.69	542	
7	D-7	C-7	六亞甲基二異氰酸酯三聚物	1-羥基甲基-4(1-丙烯氧基甲基)環己烷	2.84	2.84	1056	
8	D-8	C-8	二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯	沈香醇	3.51	7.02	570	
9	D-9	C-9	二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯	香茅醇	3.48	3.48	574	
10	D-10	C-10	二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯	香葉醇	3.51	7.02	570	
比較 例 11	D-11	C-11	二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯	丙烯酸 2-羥基乙酯	4.05	4.05	494	
12	D-12	C-12	二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯	肉桂醇	3.77	3.77	530	
13	D-13	C-13	二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯	(E)-2-甲基-3-苯基-2-丙烯-1-醇	3.58	3.58	558	
14	D-14	C-14	二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯	(4-乙炔基苯基)甲烷	3.77	3.77	530	
15	D-15	C-15	作為二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯 與 1,4-環己烷二甲醇的反應物的兩 末端具有異氰酸酯基的胺基甲酸酯 預聚物	沈香醇	4.69	1.18	3400	

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

實施例 1~10、比較例 11、實施例 12~14 的 Mn 為根據結構式計算所得的值，實施例 15 的 Mn 為 GPC 的測定值。

【0096】 <實施例 16~25、比較例 26、實施例 27~32、比較例 1~比較例 3>

鋰二次電池、電極的評價

利用下述方法製作以表 2 中所示的調配份數含有上述電極保護膜形成劑 (D) 或比較電極保護膜形成劑 (D') 的鋰二次電池用電極，使用該電極利用下述方法製作鋰二次電池。

將利用以下方法對高電壓充放電循環特性及高溫保存特性進行評價的結果示於表 2。

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

【0097】 [表 2]

## 鋰二次電池評價結果

實 施 例	比 較 例	電極保護膜形 成劑 (D)	正極 (份)	負極 (份)	電解液 (份)	高電壓充放電循 環特性 (%)	高溫保存特 性 (%)
16	-	D-1	0.5	-	-	93.7	95.4
17	-	D-2	0.5	-	-	95.2	94.1
18	-	D-3	0.5	-	-	97.3	98.2
19	-	D-4	0.5	-	-	96.8	97.0
20	-	D-5	0.5	-	-	93.2	94.1
21	-	D-6	0.5	-	-	94.0	95.4
22	-	D-7	0.5	-	-	92.8	93.5
23	-	D-8	0.5	-	-	97.3	98.2
24	-	D-9	0.5	-	-	96.8	97.0
25	-	D-10	0.5	-	-	94.2	95.3
比 較 例 26	-	D-11	0.5	-	-	92.6	93.3
27	-	D-12	0.5	-	-	96.7	97.1
28	-	D-13	0.5	-	-	98.0	95.7
29	-	D-14	0.5	-	-	95.9	96.5
30	-	D-15	0.5	-	-	96.6	95.9
31	-	D-8	-	0.5	-	93.2	95.8
32	-	D-9	0.5	-	-	95.1	94.9
	-	D-10	-	0.5	-		
-	1	-	-	-	-	72.5	60.7
-	2	D'-1	0.5	-	-	84.3	67.2
-	3	D'-2	0.5	-	-	79.8	72.0

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

[續表 2]

鋰二次電池評價結果

實施例	比較例	電極保護膜形成劑 (D)	正極 (份)	負極 (份)	電解液 (份)	高電壓充放電循環特性 (%)	高溫保存特性 (%)
33	-	D-1	-	-	0.5	94.5	93.6
34	-	D-2	-	-	0.5	95.0	97.2
35	-	D-3	-	-	0.5	97.2	98.1
36	-	D-4	-	-	0.5	96.6	95.8
37	-	D-5	-	-	0.5	92.1	93.9
38	-	D-6	-	-	0.5	92.5	95.5
39	-	D-7	-	-	0.5	91.8	93.2
40	-	D-8	-	-	0.5	93.8	92.6
41	-	D-9	-	-	0.5	93.5	96.8
42	-	D-10	-	-	0.5	97.2	96.2
43	-	D-11	-	-	0.5	92.8	95.0
44	-	D-12	-	-	0.5	94.6	94.9
45	-	D-13	-	-	0.5	97.0	94.8
46	-	D-14	-	-	0.5	94.5	92.7
47	-	D-15	-	-	0.5	93.8	95.8
-	4	-	-	-	-	73.5	62.0
-	5	D'-1	-	-	0.5	76.3	72.1
-	6	D'-2	-	-	0.5	80.4	75.4

## 【0098】 [鋰二次電池用正極的製作]

將  $\text{LiCoO}_2$  粉末 90.0 份、科琴黑[西格瑪奧德里奇股份有限公司製造]5 份、聚偏二氟乙烯[西格瑪奧德里奇股份有限公司製造]5 份及表 2 所示的份數的 (D) 於乳鉢中充分混合後，添加 1-甲基-2-吡咯啉酮[東京化成工業股份有限公司製造]70.0 份，進而於乳鉢中充分混合而獲得漿料 (slurry)。將所獲得的漿料於大氣中使用線棒 (wire bar) 塗佈於厚度 20  $\mu\text{m}$  的鋁電解箔上的單面，於 80°C 下乾燥 1 小時後，進而於減壓下 (1.3 kPa)、於 80°C 下乾燥 2 小時，沖裁成 15.95 mm $\phi$ ，而製作實施例 16~25、比較例 26、實施例 27

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

~ 32 的鋰二次電池用正極。

**【0099】 [鋰二次電池用負極的製作]**

將平均粒徑約 8  $\mu\text{m}$ ~12  $\mu\text{m}$  的石墨粉末 92.5 份、聚偏二氟乙  
烯 7.5 份、1-甲基-2-吡咯啉酮[東京化成工業股份有限公司製造]200  
份及表 2 所示的份數的 (D) 於乳鉢中充分混合而獲得漿料。將所  
獲得的漿料於大氣中使用線棒塗佈於厚度 20  $\mu\text{m}$  的銅箔的單面，  
於 80°C 下乾燥 1 小時後，進而於減壓下 (1.3 kPa)、於 80°C 下乾  
燥 2 小時，沖裁成 16.15 mm $\phi$ ，利用壓製機製成厚度 30  $\mu\text{m}$  而製  
作實施例 16~25、比較例 26、實施例 27~32 的鋰二次電池用負  
極。

**【0100】 <比較例 1>**

不添加電極保護膜形成劑 (D)，除此以外，以與實施例 16 相  
同的方法製作比較例 1 的鋰二次電池用負極、及正極。

**【0101】 <比較例 2>**

代替電極保護膜形成劑 (D) 而添加甲基苯基硫醚 (D'-1) 0.5  
份作為比較添加劑，除此以外，以與實施例 16 相同的方法製作比  
較例 2 的鋰二次電池用負極及正極。

**【0102】 <比較例 3>**

代替電極保護膜形成劑 (D) 而添加二苯基硫醚 (D'-2) 0.5  
份作為比較添加劑，除此以外，以與實施例 16 相同的方法製作比  
較例 3 的鋰二次電池用負極及正極。

**【0103】 [鋰二次電池的製作]**



為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

將實施例 16~25、比較例 26、實施例 27~32、比較例 1~比較例 3 的正極及負極以各自的塗佈面對向的方式配置於 2032 型鈕扣電池 (coin cell) 內的兩端，於電極間插入間隔件 (聚丙烯製不織布)，而製作二次電池用單元。將使  $\text{LiPF}_6$  以 12 重量%的比例溶解於碳酸乙二酯 (EC) 與碳酸二乙酯 (DEC) 的混合溶劑 (體積比率 1:1) 中而成的電解液注入至所製作的單元中並加以密封。將利用以下方法對高電壓充放電循環特性及高溫保存特性進行評價的結果示於表 2。

**【0104】** <高電壓充放電循環特性的評價>

使用充放電測定裝置「電池分析儀 (Battery Analyzer) 1470 型」[東陽技術 (Toyo Technica) 股份有限公司製造]，以 0.1 C 的電流進行充電直至電壓 4.5 V 為止，中止 10 分鐘後，以 0.1 C 的電流進行放電直至電池電壓 3.5 V 為止，重複進行該充放電。測定此時的初次充電時的電池容量與第 50 次循環充電時的電池容量，根據下述式算出充放電循環特性。數值越大，表示充放電循環特性越良好。

高電壓充放電循環特性 (%) = (第 50 次循環充電時的電池容量 / 初次充電時的電池容量) × 100

**【0105】** <高溫保存特性的評價>

使用充放電測定裝置「Battery Analyzer 1470 型」[東陽技術股

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

份有限公司製造]，以 0.1 C 的電流充電直至電壓 4.5 V 為止，中止 10 分鐘後，以 0.1 C 的電流進行放電直至電壓 3.5 V 為止，測定容量（初次電池容量）。進而以 0.1 C 的電流進行充電直至電壓 4.5 V 為止，於 85°C 下保存 7 天後，以 0.1 C 的電流進行放電直至 3.5 V 為止，測定電池容量（高溫保存後的電池容量）。根據下述式算出高溫保存特性。數值越大，表示高溫保存特性越良好。

$$\text{高溫保存特性 (\%)} = (\text{高溫保存後的電池容量} / \text{初次電池容量}) \times 100$$

**【0106】** <實施例 33～實施例 47、比較例 4～比較例 6>

鋰二次電池、電解液的評價

利用下述方法製作使用以表 2 中所示的調配份數含有上述電極保護膜形成劑（D）或比較電極保護膜形成劑（D'）的鋰二次電池用電解液的鋰二次電池。

以與電極的情況相同的方式，利用上述方法對高電壓充放電循環特性及高溫保存特性進行評價，並將結果示於表 2。

**【0107】** [電解液的製備]

於碳酸乙二酯與碳酸二乙酯的混合溶劑（體積比率 1：1）87.5 份中以表 2 中所示的份數調配電極保護膜形成劑（D），以成為 12 重量%的方式使作為電解質（E）的 LiPF<sub>6</sub> 溶解於其中，而製備實施例 33～實施例 47 的電解液。

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

**【0108】** <比較例 4>

不添加電極保護膜形成劑 (D)，除此以外，以與實施例 33 相同的方法製備比較例 4 的電解液。

**【0109】** <比較例 5>

代替電極保護膜形成劑 (D) 而添加甲基苯基硫醚 (D'-1) 0.5 份作為比較添加劑，除此以外，以與實施例 33 相同的方法製備比較例 5 的電解液。

**【0110】** <比較例 6>

代替電極保護膜形成劑 (D) 而添加二苯基硫醚 (D'-2) 0.5 份作為比較添加劑，除此以外，以與實施例 33 相同的方法製備比較例 6 的電解液。

**【0111】** [鋰二次電池用正極的製作]

將  $\text{LiCoO}_2$  粉末 90.0 份、科琴黑[西格瑪奧德里奇公司製造]5 份、聚偏二氟乙烯[西格瑪奧德里奇公司製造]5 份於乳鉢中充分混合後，添加 1-甲基-2-吡咯啉酮[東京化成工業股份有限公司製造]70.0 份，進而於乳鉢中充分混合而獲得漿料。將所獲得的漿料於大氣中使用線棒塗佈於厚度 20  $\mu\text{m}$  的鋁電解箔上的單面，於 80°C 下乾燥 1 小時後，進而於減壓下 (1.3 kPa)、於 80°C 下乾燥 2 小時，沖裁成 15.95 mm $\phi$ ，而製作鋰二次電池用正極。

**【0112】** [鋰二次電池用負極的製作]

將平均粒徑約 8  $\mu\text{m}$ ~12  $\mu\text{m}$  的石墨粉末 92.5 份、聚偏二氟乙烯 7.5 份、1-甲基-2-吡咯啉酮 200 份於乳鉢中充分混合而獲得漿

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

料。將所獲得的漿料於大氣中使用線棒塗佈於厚度 20  $\mu\text{m}$  的銅箔的單面，於 80 $^{\circ}\text{C}$  下乾燥 1 小時後，進而於減壓下（1.3 kPa）、於 80 $^{\circ}\text{C}$  下乾燥 2 小時，沖裁成 16.15 mm $\phi$ ，利用壓製機製成厚度 30  $\mu\text{m}$ ，而製作鋰二次電池用石墨系負極。

#### 【0113】 [二次電池的製作]

將上述正極及負極以各自的塗佈面對向的方式配置於 2032 型鈕扣電池內的兩端，於電極間插入間隔件（聚丙烯製不織布），而製作二次電池用單元。

將實施例 33～實施例 47 及比較例 4～比較例 6 的電解液注入至所製成的二次電池用單元後加以密封，而製作二次電池。

【0114】 <實施例 48～57、比較例 58、實施例 59～64、比較例 7～比較例 9>

#### 鋰離子電容器、電極的評價

利用下述方法製作以表 3 中所示的調配份數含有上述電極保護膜形成劑（D）或比較電極保護膜形成劑（D'）的鋰離子電容器用電極，使用該電極利用下述方法製作鋰離子電容器。

將利用以下方法對高電壓充放電循環特性及高溫保存特性進行評價的結果示於表 3。

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

【0115】 [表 3]

## 鋰離子電容器評價結果

實施例	比較例	電極保護膜形成劑 (D)	正極 (份)	負極 (份)	電解液 (份)	高電壓充放電循環特性 (%)	高溫保存特性 (%)
48	-	D-1	0.5	-	-	95.0	93.6
49	-	D-2	0.5	-	-	96.1	94.4
50	-	D-3	0.5	-	-	96.9	97.5
51	-	D-4	0.5	-	-	97.2	96.0
52	-	D-5	0.5	-	-	92.8	93.0
53	-	D-6	0.5	-	-	93.5	94.1
54	-	D-7	0.5	-	-	92.3	92.1
55	-	D-8	0.5	-	-	97.0	92.4
56	-	D-9	0.5	-	-	93.3	97.2
57	-	D-10	0.5	-	-	95.7	95.5
比較例 58	-	D-11	0.5	-	-	94.6	91.8
59	-	D-12	0.5	-	-	95.7	93.0
60	-	D-13	0.5	-	-	97.2	94.3
61	-	D-14	0.5	-	-	94.8	95.2
62	-	D-15	0.5	-	-	93.6	96.1
63	-	D-8	-	0.5	-	94.2	97.7
64	-	D-9	0.5	-	-	98.5	94.5
	-	D-10	-	0.5	-		
-	7	-	-	-	-	76.2	54.0
-	8	D'-1	0.5	-	-	80.3	67.7
-	9	D'-2	0.5	-	-	82.6	62.4

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

[續表 3]

鋰離子電容器評價結果

實施例	比較例	電極保護膜形成劑 (D)	正極 (份)	負極 (份)	電解液 (份)	高電壓充放電循環特性 (%)	高溫保存特性 (%)
65	-	D-1	-	-	0.5	95.3	94.8
66	-	D-2	-	-	0.5	96.2	94.0
67	-	D-3	-	-	0.5	98.2	96.9
68	-	D-4	-	-	0.5	96.8	97.2
69	-	D-5	-	-	0.5	92.2	93.9
70	-	D-6	-	-	0.5	93.4	95.4
71	-	D-7	-	-	0.5	92.3	92.9
72	-	D-8	-	-	0.5	97.2	96.4
73	-	D-9	-	-	0.5	95.1	93.1
74	-	D-10	-	-	0.5	93.8	95.6
75	-	D-11	-	-	0.5	94.5	92.1
76	-	D-12	-	-	0.5	95.2	95.5
77	-	D-13	-	-	0.5	92.5	94.2
78	-	D-14	-	-	0.5	96.8	96.7
79	-	D-15	-	-	0.5	94.3	95.1
-	10	-	-	-	-	75.4	55.6
-	11	D'-1	-	-	0.5	82.1	60.0
-	12	D'-2	-	-	0.5	77.3	64.9

## 【0116】 [鋰離子電容器用正極的製作]

將活性碳粉末 90.0 份、科琴黑[西格瑪奧德里奇公司製造]5.0 份、聚偏二氟乙烯[西格瑪奧德里奇公司製造]5.0 份及表 3 所示的份數的 (D) 於乳鉢中充分混合後，添加 1-甲基-2-吡咯啉酮[東京化成工業股份有限公司製造]70.0 份，進而於乳鉢中充分混合而獲得漿料。將所獲得的漿料於大氣中使用線棒塗佈於厚度 20 μm 的鋁電解箔上的單面，於 80°C 下乾燥 1 小時後，進而於減壓下 (1.3 kPa)、於 80°C 下乾燥 2 小時，沖裁成 15.95 mmφ，而製作鋰離子

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

電容器用正極。

**【0117】 [鋰離子電容器用負極的製作]**

將平均粒徑約  $8\ \mu\text{m}$ ~ $12\ \mu\text{m}$  的石墨粉末 92.5 份、聚偏二氟乙  
烯 7.5 份、1-甲基-2-吡咯啉酮[東京化成工業股份有限公司製造]200  
份及表 3 所示的份數的 (D) 於乳鉢中充分混合而獲得漿料。將所  
獲得的漿料塗佈於厚度  $20\ \mu\text{m}$  的銅箔的單面，於  $80^\circ\text{C}$  下乾燥 1 小  
時後，進而於減壓下 ( $1.3\ \text{kPa}$ )、於  $80^\circ\text{C}$  下乾燥 2 小時，沖裁成  
 $16.15\ \text{mm}\phi$ ，利用壓製機製成厚度  $30\ \mu\text{m}$ 。將所獲得的電極、與鋰  
金屬箔利用間隔件(聚丙烯製不織布)夾持並設置於燒杯單元中，  
歷時約 10 小時使負極理論容量的約 75%的鋰離子吸入至負極，而  
製作鋰離子電容器用負極。

**【0118】 <比較例 7>**

不添加電極保護膜形成劑 (D)，除此以外，以與實施例 48 相  
同的方法製作比較例 7 的鋰離子電容器用負極、及正極。

**【0119】 <比較例 8>**

代替電極保護膜形成劑 (D) 而添加甲基苯基硫醚 (D'-1) 0.5  
份作為比較添加劑，除此以外，以與實施例 48 相同的方法製作比  
較例 8 的鋰離子電容器用負極及正極。

**【0120】 <比較例 9>**

代替電極保護膜形成劑 (D) 而添加二苯基硫醚 (D'-2) 0.5  
份作為比較添加劑，除此以外，以與實施例 48 相同的方法製作比  
較例 9 的鋰離子電容器用負極及正極。

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

**【0121】 [鋰離子電容器的製作]**

將實施例 48~57、比較例 58、實施例 59~64、比較例 7~比較例 9 的正極及負極以各自的塗佈面相對向的方式配置於包含聚丙烯的鋁層壓膜的收納盒中，於電極間插入間隔件（聚丙烯製不織布），而製作電容器用單元。將使  $\text{LiPF}_6$  以 12 重量%的比例溶解於碳酸丙二酯（PC）而成的電解液注入至所製作的單元中並加以密封。

**【0122】 <高電壓充放電循環特性的評價>**

使用充放電測定裝置「Battery Analyzer 1470 型」[東陽技術股份有限公司製造]，以 1 C 的電流進行充電直至電壓 3.8 V 為止，中止 10 分鐘後，以 1 C 的電流進行放電直至電壓 2.0 V 為止，重複進行該充放電。測定此時的初次充電時的電池容量與第 50 次循環充電時的電池容量，根據下述式算出充放電循環特性。數值越大，表示充放電循環特性越良好。

高電壓充放電循環特性 (%) = (第 50 次循環充電時的電池容量 / 初次充電時的電池容量) × 100

**【0123】 <高溫保存特性的評價>**

使用充放電測定裝置「Battery Analyzer 1470 型」[東陽技術股份有限公司製造]，以 1 C 的電流進行充電直至電壓 3.8 V 為止，中止 10 分鐘後，以 1 C 的電流進行放電直至電壓 2.0 V 為止，測



為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

定容量(初次電池容量)。進而以 1 C 的電流進行充電直至電壓 3.8 V 為止，於 85°C 下保存 7 天後，以 1 C 的電流進行放電直至電壓 2.0 V 為止，測定電池容量(高溫保存後的電池容量)。根據下述式算出高溫保存特性。數值越大，表示高溫保存特性越良好。

$$\text{高溫保存特性}(\%) = (\text{高溫保存後的電池容量} / \text{初次電池容量}) \times 100$$

【0124】 <實施例 65~實施例 79、比較例 10~比較例 12>

鋰離子電容器、電解液的評價

利用下述方法製作使用以表 3 中所示的調配份數含有上述電極保護膜形成劑(D)或比較電極保護膜形成劑(D')的鋰離子電容器用電解液的鋰離子電容器。

以與電極的情況相同之方式，利用上述方法對高電壓充放電循環特性及高溫保存特性進行評價，並將其結果示於表 3。

【0125】 [電解液的製備]

於包含碳酸丙二酯 87.5 份的非水溶劑(F)中以表 3 所示的份數調配電極保護膜形成劑(D)，以成為 12 重量%的方式使作為電解質(E)的 LiPF<sub>6</sub> 溶解於其中，而製備實施例 65~實施例 79 的電解液。

【0126】 <比較例 10>

不添加電極保護膜形成劑(D)，除此以外，以與實施例 65 相

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

同的方法製備比較例 10 的電解液。

**【0127】** <比較例 11>

代替電極保護膜形成劑 (D) 而添加甲基苯基硫醚 (D'-1) 0.5 份作為比較添加劑，除此以外，以與實施例 65 相同的方法製備比較例 11 的電解液。

**【0128】** <比較例 12>

代替電極保護膜形成劑 (D) 而添加二苯基硫醚 (D'-2) 0.5 份作為比較添加劑，除此以外，以與實施例 65 相同的方法製備比較例 12 的電解液。

**【0129】** [正極的製作]

正極活性物質是使用藉由鹼活化法而獲得的比表面積為約 2200 m<sup>2</sup>/g 的活性碳。將活性碳粉末、乙炔黑及聚偏二氟乙烯以各自重量比成為 80 : 10 : 10 的比例的方式加以混合，將該混合物添加至作為溶劑的 1-甲基-2-吡咯啉酮中，攪拌混合而獲得漿料。利用刮刀法 (doctor blade method) 將該漿料塗佈於厚度 30 μm 的鋁箔上，暫時乾燥後，以電極尺寸成為 20 mm×30 mm 的方式切取。電極的厚度為約 50 μm。在組裝單元之前，於真空中於 120°C 下乾燥 10 小時，而製作鋰離子電容器用的正極。

**【0130】** [負極的製作]

將平均粒徑約 8 μm~12 μm 的石墨粉末 80 份、乙炔黑 10 份、及聚偏二氟乙烯 10 份加以混合，將該混合物添加至作為溶劑的 1-甲基-2-吡咯啉酮中並攪拌混合，而獲得漿料。利用刮刀法將該漿

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

料塗佈於厚度 18  $\mu\text{m}$  的銅箔上，暫時乾燥後，以電極尺寸成為 20 mm $\times$ 30 mm 的方式切取。電極的厚度為約 50  $\mu\text{m}$ 。進而於真空中於 120 $^{\circ}\text{C}$  下乾燥 5 小時。將所獲得的電極、與鋰金屬箔利用間隔件（聚丙烯製不織布）夾持並設置於燒杯單元中，歷時約 10 小時使負極理論容量的約 75% 的鋰離子吸入至負極，而製作鋰離子電容器用負極。

#### 【0131】 [電容器單元的組裝]

於上述正極與負極間插入間隔件（聚丙烯製不織布），使實施例 65～實施例 79 及比較例 10～比較例 12 的電解液含浸於其中，裝入至包含聚丙烯的鋁層壓膜的收納盒中並加以密封，而製作鋰離子電容器單元。

【0132】 <實施例 80～89、比較例 90、實施例 91～96、比較例 13～比較例 15>

#### 電雙層電容器、電極的評價

利用下述方法製作以表 4 所示的調配份數含有上述電極保護膜形成劑（D）或比較電極保護膜形成劑（D'）的電雙層電容器用正極及負極，使用該電極利用下述方法製作電雙層電容器。

將利用以下方法評價長期耐久性的結果示於表 4。

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

【0133】 [表 4]

## 電雙層電容器評價結果

實施例	比較例	電極保護膜形成劑 (D)	正極 (份)	負極 (份)	電解液 (份)	容量維持率 (%)
80	-	D-1	0.5	-	-	92.7
81	-	D-2	0.5	-	-	93.6
82	-	D-3	0.5	-	-	94.8
83	-	D-4	0.5	-	-	94.4
84	-	D-5	0.5	-	-	95.4
85	-	D-6	0.5	-	-	95.9
86	-	D-7	0.5	-	-	92.5
87	-	D-8	0.5	-	-	95.8
88	-	D-9	0.5	-	-	92.4
89	-	D-10	0.5	-	-	92.8
比較例 90	-	D-11	0.5	-	-	94.1
91	-	D-12	0.5	-	-	94.0
92	-	D-13	0.5	-	-	94.3
93	-	D-14	0.5	-	-	92.1
94	-	D-15	0.5	-	-	95.9
95	-	D-8	-	0.5	-	94.6
96	-	D-9	0.5	-	-	97.4
	-	D-10	-	0.5	-	
-	13	-	-	-	-	78.8
-	14	D'-1	0.5	-	-	83.9
-	15	D'-2	0.5	-	-	84.5

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

[續表 4]

## 電雙層電容器評價結果

實施例	比較例	電極保護膜形成劑 (D)	正極 (份)	負極 (份)	電解液 (份)	容量維持率 (%)
97	-	D-1	-	-	0.5	95.0
98	-	D-2	-	-	0.5	92.6
99	-	D-3	-	-	0.5	94.6
100	-	D-4	-	-	0.5	94.0
101	-	D-5	-	-	0.5	92.9
102	-	D-6	-	-	0.5	93.2
103	-	D-7	-	-	0.5	93.6
104	-	D-8	-	-	0.5	92.9
105	-	D-9	-	-	0.5	95.3
106	-	D-10	-	-	0.5	93.0
107	-	D-11	-	-	0.5	94.3
108	-	D-12	-	-	0.5	93.5
109	-	D-13	-	-	0.5	94.5
110	-	D-14	-	-	0.5	94.7
111	-	D-15	-	-	0.5	95.4
-	16	-	-	-	-	79.0
-	17	D'-1	-	-	0.5	82.4
-	18	D'-2	-	-	0.5	85.1

## 【0134】 [電雙層電容器用正極及負極的製作]

將活性碳粉末 85.0 份及表 4 所示的份數的 (D) 於乳鉢中充分混合後，添加丙酮 70.0 份，進而於乳鉢中充分混合而獲得漿料。將所獲得的漿料於減壓下 (1.3 kPa) 乾燥後，與碳黑 7.5 份及聚四氟乙烯粉 (PTFE) 7.5 份混合。將所獲得的混合物於乳鉢中混練 5 分鐘左右，利用輥式壓製 (roll press) 對其進行壓延而獲得活性碳片材。活性碳片材的厚度設為 400 μm。將該活性碳片材沖裁成 20 mmφ 的碟 (disk) 狀，而製作活性碳電極。

## 【0135】 &lt;比較例 13&gt;

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

不添加電極保護膜形成劑 (D)，除此以外，以與實施例 80 相同的方法製作比較例 13 的電雙層電容器用正極及負極。

**【0136】** <比較例 14>

代替電極保護膜形成劑 (D) 而添加甲基苯基硫醚 (D'-1) 0.5 份作為比較添加劑，除此以外，以與實施例 80 相同的方法製作比較例 14 的電雙層電容器用正極。

**【0137】** <比較例 15>

代替電極保護膜形成劑 (D) 而添加二苯基硫醚 (D'-2) 0.5 份作為比較添加劑，除此以外，以與實施例 80 相同的方法製作比較例 15 的電雙層電容器用正極。

**【0138】** [電雙層電容器的製作]

將實施例 80~89、比較例 90、實施例 91~96、比較例 13~比較例 15 的電極以各自的塗佈面對向的方式配置於包含聚丙烯的鋁層壓膜的收納盒中，於電極間插入間隔件 (聚丙烯製不織布)，而製作電容器用單元。將使 1-乙基-3-甲基咪唑鎧的四氟硼酸鹽 (EDMI·BF<sub>4</sub>) [東京化成工業股份有限公司製造] 以 12 重量%的比例溶解於碳酸丙二酯 (PC) 而成的電解液注入至所製作的單元中並加以密封。

**【0139】** <長期耐久性的評價>

於製成的電雙層電容器上連接充放電試驗裝置 (電力系統 (Power System) 股份有限公司製造, 「CDT-5R2-4」)，進行如下的充放電循環試驗：以 25 mA 進行恆定電流充電直至設定電壓 3.0

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

V 為止，自充電開始起 7200 秒後以 25 mA 進行恆定電流放電。於設定溫度 60°C 下實施 250 次循環，測定單元的初期及 250 次循環後的靜電容量值與靜電容量維持率 (%)。靜電容量的維持率 (%) 越高，耐久性越優異，故而以該值作為長期耐久性的指標。

靜電容量的維持率 (%) = (250 次循環後的靜電容量 / 初期靜電容量) × 100

【0140】 <實施例 97~實施例 111、比較例 16~比較例 18>

電雙層電容器、電解液的評價

利用下述方法製作使用以表 4 所示的調配份數含有上述電極保護膜形成劑 (D) 或比較電極保護膜形成劑 (D') 的電雙層電容器用電解液的電雙層電容器。

以與電極的情況相同之方式，利用上述方法評價長期耐久性，並將其結果示於表 4。

【0141】 [電解液的製備]

於包含碳酸丙二酯 87.5 份的非水溶劑 (F) 中以表 4 所示的份數調配電極保護膜形成劑 (D)，以成為 12 重量%的方式使作為電解質 (E) 的 EDMI·BF<sub>4</sub> 溶解於其中，而製備實施例 97~實施例 111 的電解液。

【0142】 <比較例 16>

不添加電極保護膜形成劑 (D)，除此以外，以與實施例 97 相

為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

同的方法製備比較例 16 的電解液。

**【0143】** <比較例 17>

代替電極保護膜形成劑 (D) 而添加甲基苯基硫醚 (D'-1) 0.5 份作為比較添加劑，除此以外，以與實施例 97 相同的方法製備比較例 17 的電解液。

**【0144】** <比較例 18>

代替電極保護膜形成劑 (D) 而添加二苯基硫醚 (D'-2) 0.5 份作為比較添加劑，除此以外，以與實施例 97 相同的方法製備比較例 18 的電解液。

**【0145】** [電極的製作]

將活性碳粉末 85.0 份、碳黑 7.5 份及聚四氟乙烯粉 (PTFE) 7.5 份加以混合。將所獲得的混合物於乳鉢中混練 5 分鐘左右，利用輥式壓製對其進行壓延而獲得活性碳片材。活性碳片材的厚度設為 400  $\mu\text{m}$ 。將該活性碳片材沖裁成 20 mm $\phi$  的碟狀，而獲得活性碳電極。

**【0146】** [電容器單元的組裝]

於上述正極與負極之間插入間隔件 (聚丙烯製不織布)，使實施例 97~實施例 111 及比較例 16~比較例 18 的電解液含浸於其中，裝入至包含聚丙烯的鋁層壓膜的收納盒中並加以密封，而製作電雙層電容器單元。

**【0147】** 根據上述實施例、比較例的結果判明，使用本發明的電極保護膜形成劑製作的鋰二次電池及鋰離子電容器的充放電循環



為第 102123571 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

性能及高溫儲存特性優異。充放電循環性能及高溫儲存特性提高的原因可認為是由於形成於電極的活性物質的表面上的聚合膜抑制高電壓下的電極表面的電解液的分解。

【0148】 根據上述實施例、比較例的結果判明，使用本發明的電極保護膜形成劑而製作的電雙層電容器的容量維持率高，長期耐久性優異。容量維持率提高的原因可認為是由於形成於電極的活性物質的表面上的聚合膜抑制電極表面的電解液的分解。

[產業上之可利用性]

【0149】 使用本發明的電極保護膜形成劑(D)的電極及電解液對鋰二次電池、鋰離子電容器、及電雙層電容器等電化學元件用途有用，尤其適於動力汽車用鋰二次電池及鋰離子電容器、風力發電用或車輛用等的電雙層電容器。另外，亦可應用於本發明中所揭示的元件以外的電化學元件(鎳氫電池、鎳鎘電池、空氣電池、鹼性電池等)。

【符號說明】

【0150】

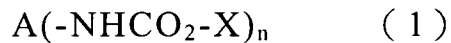
無

為第 102123571 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

## 申請專利範圍

1. 一種電極保護膜形成劑(D)，其含有具有胺基甲酸酯鍵(a)及聚合性不飽和鍵(b)的化合物(C)，其中化合物(C)以下述通式(1)表示，



[式(1)中，A為(i)碳數2~42的n價烴基、(ii)自碳數2~42的二異氰酸酯(B)的三聚物中去除三個異氰酸酯基所得的三價殘基、或(iii)自作為碳數2~42的二異氰酸酯(B)與碳數2~20的二醇(N)的反應物的兩末端具有異氰酸酯基的胺基甲酸酯預聚物中去除兩個異氰酸酯基所得的二價殘基；X為具有聚合性不飽和鍵(b)的碳數3~42的一價有機基，且X為含有1個~4個碳-碳雙鍵且亦可具有芳香族環以外的環的碳數3~42的一價脂肪族烴基(X1)，含有1個~4個碳-碳雙鍵且具有芳香族環的碳數8~42的一價烴基(X2)，或含有1個~4個碳-碳雙鍵且該碳-碳雙鍵的至少一個為下述化學式(2)所表示的鍵的碳數3~42的一價有機基(X3)；n為1~6的整數，在n為2以上的情況下，所存在的多個X可分別相同亦可不同]，



2. 如申請專利範圍第1項所述的電極保護膜形成劑(D)，其

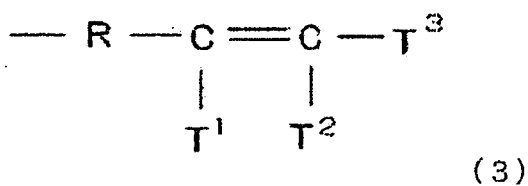
為第 102123571 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

中於通式 (1) 中，A 為二價基，且為選自由碳數 6~12 的芳香族烴基、碳數 6~42 的脂肪芳香族烴基、碳數 5~13 的脂環式烴基、及碳數 2~8 的聚亞甲基所組成的組群中的至少一種基。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的電極保護膜形成劑 (D)，其中於通式 (1) 中，X 具有芳香族環，於烴基 (X2) 中，碳-碳雙鍵與芳香族環共軛。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的電極保護膜形成劑 (D)，其中於通式 (1) 中，X 為 (X1)，且 (X1) 以下述化學式 (3) 表示，



[式 (3) 中，T<sup>1</sup>~T<sup>3</sup> 為氫原子、或碳數 1~3 的烷基，且 T<sup>1</sup>~T<sup>3</sup> 中的至少兩個為碳數 1~3 的烷基，亦可相互形成環；R 為碳數 1~12 的二價烴基]。

5. 一種電極，其含有如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的電極保護膜形成劑 (D)。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述的電極，其包含藉由使電極保護膜形成劑 (D) 聚合而形成的保護膜。

7. 如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述的電極，其為鋰二次

為第 102123571 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

電池用。

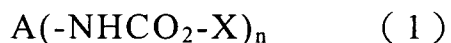
8. 如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述的電極，其為鋰離子電容器用。

9. 如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述的電極，其為電雙層電容器用。

10. 一種電解液，其含有電極保護膜形成劑 (D)、電解質 (E) 及非水溶劑 (F)，且該電極保護膜形成劑 (D) 為 D1~D5：

D1: 一電極保護膜形成劑 (D1)，其含有具有胺基甲酸酯鍵 (a) 及聚合性不飽和鍵 (b) 的化合物 (C)；

D2: 一電極保護膜形成劑 (D2)，其中該電極保護膜形成劑 (D2) 為在該電極保護膜形成劑 (D1) 中的化合物 (C) 以下述通式 (1) 表示，



[式 (1) 中，A 為 (i) 碳數 2~42 的 n 價烴基、(ii) 自碳數 2~42 的二異氰酸酯 (B) 的三聚物中去除三個異氰酸酯基所得的三價殘基、或 (iii) 自作為碳數 2~42 的二異氰酸酯 (B) 與碳數 2~20 的二醇 (N) 的反應物的兩末端具有異氰酸酯基的胺基甲酸酯預聚物中去除兩個異氰酸酯基所得的二價殘基；X 為具有聚合性不飽和鍵 (b) 的碳數 3~42 的一價有機基；n 為 1~6 的整數，在 n 為 2 以上的情況下，所存在的多個 X 可分別相同亦可不同]；

為第 102123571 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 12 日

D3: 一電極保護膜形成劑 (D3), 其中該電極保護膜形成劑 (D3) 為在該電極保護膜形成劑 (D2) 的通式 (1) 中, A 為二價基, 且為選自由碳數 6~12 的芳香族烴基、碳數 6~42 的脂肪芳香族烴基、碳數 5~13 的脂環式烴基、及碳數 2~8 的聚亞甲基所組成的組群中的至少一種基;

D4: 一電極保護膜形成劑 (D4), 其中該電極保護膜形成劑 (D4) 為在該電極保護膜形成劑 (D2) 或是在該電極保護膜形成劑 (D2) 的通式 (1) 中, X 為含有 1 個~4 個碳-碳雙鍵且亦可具有芳香族環以外的環的碳數 3~42 的一價脂肪族烴基 (X1), 含有 1 個~4 個碳-碳雙鍵且具有芳香族環的碳數 8~42 的一價烴基 (X2), 或含有 1 個~4 個碳-碳雙鍵且該碳-碳雙鍵的至少一個為下述化學式 (2) 所表示的鍵、或丙烯醯氧基烷基、甲基丙烯醯氧基烷基的碳數 3~42 的一價有機基 (X3),

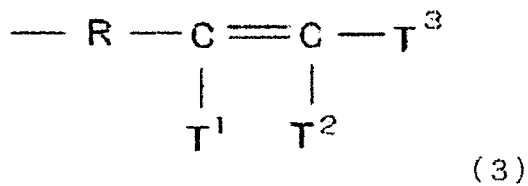


D5: 一電極保護膜形成劑 (D5), 其中該電極保護膜形成劑 (D5) 為在該電極保護膜形成劑 (D4) 的通式 (1) 中, X 為 (X2), 且於 (X2) 中, 碳-碳雙鍵與芳香族環共軛。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述的電解液, 其中於該電極保護膜形成劑 (D4) 中的通式 (1) 中, X 為 (X1), 且 (X1) 以下述化學式 (3) 表示,

為第 102123571 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日



[式(3)中， $T^1 \sim T^3$  為氫原子、或碳數 1~3 的烷基，且  $T^1 \sim T^3$  中的至少兩個為碳數 1~3 的烷基，亦可相互形成環；R 為碳數 1~12 的二價烴基]。

12. 如申請專利範圍第 10 項或第 11 項所述的電解液，其為鋰二次電池用。

13. 如申請專利範圍第 10 項或第 11 項所述的電解液，其為鋰離子電容器用。

14. 如申請專利範圍第 10 項或第 11 項所述的電解液，其為電雙層電容器用。

15. 一種鋰二次電池，其包含如申請專利範圍第 7 項所述的電極及/或如申請專利範圍第 12 項所述的電解液。

16. 一種鋰離子電容器，其包含如申請專利範圍第 8 項所述的電極及/或如申請專利範圍第 13 項所述的電解液。

17. 一種電雙層電容器，其包含如申請專利範圍第 9 項所述的電極及/或如申請專利範圍第 14 項所述的電解液。

18. 一種電極保護膜的製造方法，其包括使電極及/或電解液含有一電極保護膜形成劑(D)之後施加電壓的步驟，其中該電極

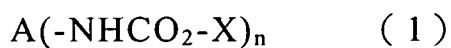
為第 102123571 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

保護膜形成劑 (D) 為 D1~D5 :

D1: 一電極保護膜形成劑(D1), 其含有具有胺基甲酸酯鍵(a)及聚合性不飽和鍵(b)的化合物(C);

D2: 一電極保護膜形成劑(D2), 其中該電極保護膜形成劑(D2)為在該電極保護膜形成劑(D1)中的化合物(C)以下述通式(1)表示,



[式(1)中, A為(i)碳數2~42的n價烴基、(ii)自碳數2~42的二異氰酸酯(B)的三聚物中去除三個異氰酸酯基所得的三價殘基、或(iii)自作為碳數2~42的二異氰酸酯(B)與碳數2~20的二醇(N)的反應物的兩末端具有異氰酸酯基的胺基甲酸酯預聚物中去除兩個異氰酸酯基所得的二價殘基; X為具有聚合性不飽和鍵(b)的碳數3~42的一價有機基; n為1~6的整數, 在n為2以上的情況下, 所存在的多個X可分別相同亦可不同];

D3: 一電極保護膜形成劑(D3), 其中該電極保護膜形成劑(D3)為在該電極保護膜形成劑(D2)的通式(1)中, A為二價基, 且為選自由碳數6~12的芳香族烴基、碳數6~42的脂肪芳香族烴基、碳數5~13的脂環式烴基、及碳數2~8的聚亞甲基所組成的組群中的至少一種基;

D4: 一電極保護膜形成劑(D4), 其中該電極保護膜形成劑

為第 102123571 號中文專利範圍無劃線修正本

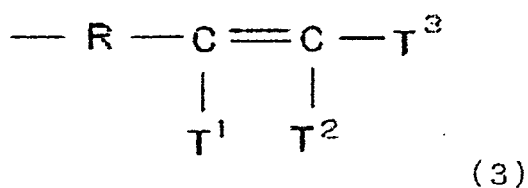
修正日期:104 年 10 月 12 日

(D4) 為在該電極保護膜形成劑 (D2) 或是在該電極保護膜形成劑 (D2) 的通式 (1) 中, X 為含有 1 個~4 個碳-碳雙鍵且亦可具有芳香族環以外的環的碳數 3~42 的一價脂肪族烴基 (X1), 含有 1 個~4 個碳-碳雙鍵且具有芳香族環的碳數 8~42 的一價烴基 (X2), 或含有 1 個~4 個碳-碳雙鍵且該碳-碳雙鍵的至少一個為下述化學式 (2) 所表示的鍵、或丙烯醯氧基烷基、甲基丙烯醯氧基烷基的碳數 3~42 的一價有機基 (X3),



D5: 一電極保護膜形成劑 (D5), 其中該電極保護膜形成劑 (D5) 為在該電極保護膜形成劑 (D4) 的通式 (1) 中, X 為 (X2), 且於 (X2) 中, 碳-碳雙鍵與芳香族環共軛。

19. 如申請專利範圍第 18 項所述的電極保護膜的製造方法, 其中於該電極保護膜形成劑 (D4) 中的通式 (1) 中, X 為 (X1), 且 (X1) 以下述化學式 (3) 表示,



[式 (3) 中, T<sup>1</sup>~T<sup>3</sup> 為氫原子、或碳數 1~3 的烷基, 且 T<sup>1</sup>



為第 102123571 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104年 10月 12日

~ T<sup>3</sup> 中的至少兩個為碳數 1~3 的烷基，亦可相互形成環；R 為碳數 1~12 的二價烴基]。